KRYSTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

ÜBER

PICOLINDERIVATE

UND VERWANDTE KÖRPER.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

STANISLAUS JANDER

AUS OBER-SCHÖNAU IN SCHLESIEN.

LEIPZIG

WILHELM ENGELMANN

1892.

(Separat-Abdruck aus: Zeitschrift für Krystallogr. und Mineralogie. XX. Bd. 3. Heft.)

Die vorliegende Arbeit wurde veranlasst durch die Untersuchungen über Pyridinbasen, welche Herr Geh. Rath Ladenburg in Breslau in seinem Laboratorium vornahm.

Die Gewinnung der genannten Basen erfolgt durch Abscheidung aus dem Theeröl. Die erste genauere chemische Untersuchung derselben stammt von Anderson. Weidel (Ber. der d. chem. Ges. **12,** 1989) versuchte zuerst die Trennung isomerer Basen, namentlich des α- und β-Picolins durch Darstellung und Krystallisation der Platinsalze. Die von ihm dargestellten Körper sind, soweit sie messbar, von Prof. Ditscheiner krystallographisch untersucht, und die Resultate dieser Untersuchung in Weidel's Abhandlung: »Studien über Verbindungen aus dem animalen Theer« veröffentlicht (Ber. **12,** 1989). Wie die Untersuchungen Ladenburg's zeigen, war es Weidel nicht gelungen, die isomeren Basen rein zu erhalten; es gelang dies erst Ladenburg, der die Trennung mittelst Quecksilberchlorid bewirkte, was sich als besonders vortheilhaft erwies (Ann. d. Chem. **247,** 1).

Wenn die Angaben Weidel's vielfach berichtigt werden mussten, so ist dies noch weit mehr bei denen Ditscheiner's erforderlich. Es war daher wohl angezeigt, die krystallographische Untersuchung der von Weidel (a. a. O.) beschriebenen Körper nochmals zu bewirken. Die Messungen Ditscheiner's sind bei den betreffenden Körpern zum Vergleiche herangezogen und sämmtlich controlirt worden. Die Unzuverlässigkeit derselben ist schon von Groth (diese Zeitschr. **5,** 649) constatirt worden.

Das Material zur vorliegenden Arbeit wurde Herrn Prof. Hintze zur

Untersuchung übergeben, welcher die Güte hatte, mir dasselbe zur Bearbeitung zu überlassen.

Es wurden gemessen: Salze des α-Picolin, des β-Picolin und deren Oxydationsproducte; ferner einige Salze von dem Picolin verwandten Körpern.

1. α-Picolin-Quecksilberchlorid, $(C_6H_2NHCl)_2HgCl_2$.

Schmelzpunkt 154°.

Käufliches Picolin wurde destillirt und 50 g der daraus gewonnenen Fraction 128°—134° wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, etwas rauchende Salzsäure zugesetzt und dann eine heisse Lösung von Sublimat in Wasser zugefügt. Beim Erkalten krystallisirt das Doppelsalz in grossen, glänzenden Blättern. Das gewonnene Salz wird einmal aus heissem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure umkrystallisirt; man erhält dann schöne, flächenreiche Krystalle.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}61407 : 1 : 0{,}89464$$
$$\beta = 73^0\,44\tfrac{1}{2}'.$$

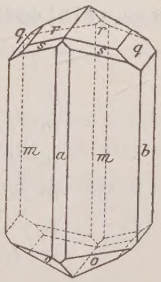
Beobachtete Formen: $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$, $m = \{110\}\infty P$, $q = \{011\}\breve{P}\infty$, $r = \{012\}\frac{1}{2}\breve{P}\infty$, $s = \{122\}-P2$, $o = \{\bar{1}12\}+\frac{1}{2}P$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100):(001) =$	*73° 44½′	—
$a : m = (100):(110) =$	30 26	30°25′
$b : m = (010):(110) =$	—	*59 34
$a : q = (100):(011) =$	77 13½	77 12
$b : q = (010):(011) =$	49 26½	49 25
$q : q = (011):(0\bar{1}1) =$	81 7	81 4
$q : m = (011):(110) =$	58 40	58 41
$q : m = (011):(\bar{1}10) =$	82 2	81 58
$a : r = (100):(012) =$	74 29	74 28
$b : r = (010):(012) =$	—	*66 50
$m : r = (110):(012) =$	—	*64 32
$m : r = (110):(0\bar{1}2) =$	88 12	88 7
$q : r = (011):(012) =$	17 23½	17 25
$a : s = (100):(122) =$	51 31½	51 36
$b : s = (010):(122) =$	58 32	58 25
$s : s = (122):(1\bar{2}2) =$	62 56	63 8
$s : m = (122):(110) =$	36 47	36 51
$s : m = (1\bar{2}2):(110) =$	74 13	74 20
$s : q = (122):(011) =$	25 42	26 1 appr.

	Berechnet:	Beobachtet:
$s : q = (1\bar{2}2) : (011)$	$= 77^0\ 9\frac{1}{2}'$	$77^0 30'$ appr.
$s : r = (122) : (012)$	$= 27\ 45$	$27\ 31$
$s : r = (1\bar{2}2) : (012)$	$= 61\ 44$	—
$a : o = (\bar{1}00) : (\bar{1}12)$	$= 67\ 19$	$67\ 26$
$b : o = (010) : (\bar{1}12)$	$= 67\ 52$	$67\ 51$
$o : o = (\bar{1}12) : (\bar{1}\bar{1}2)$	$= 44\ 16$	$44\ 18$
$m : o = (\bar{1}10) : (\bar{1}12)$	$= 58\ 27$	$58\ 34$
$m : o = (110) : (\bar{1}12)$	$= 98\ 8\frac{1}{2}$	$98\ 8$
$q : o = (011) : (\bar{1}12)$	$= 39\ 28\frac{1}{2}$	$39\ 21$
$q : o = (011) : (\bar{1}\bar{1}2)$	$= 73\ 37\frac{1}{2}$	$73\ 32$
$r : o = (012) : (\bar{1}12)$	$= 38\ 12$	$38\ 5$
$r : o = (012) : (\bar{1}\bar{1}2)$	$= 60\ 42$	$60\ 37$
$s : o = (122) : (\bar{1}12)$	$= 63\ 22$	$63\ 17$
$s : o = (122) : (\bar{1}22)$	$= 86\ 51$	—

Die weisslichen, ziemlich durchsichtigen Krystalle sind in der Richtung der Verticalen gestreckt, das Prisma $m = \{110\}$ meist vorherrschend (vergl. Fig. 1). An einigen Krystallen wurde ganz untergeordnet entweder das Prisma $n_1 = \{120\}$ oder $n_2 = \{130\}$ beobachtet. Die Fläche $s = \{122\}$ herrscht bisweilen gegen $r = \{012\}$ und $q = \{011\}$ vor. Ein Theil der Krystalle war dünntafelig nach der Symmetrieebene $b = \{010\}$.

Fig. 1.



Eine deutliche Spaltbarkeit war nicht zu beobachten.

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene und bildet mit der Verticalen im Sinne eines positiven Hemidomas die Winkel:

$\alpha = 50^0\ 4'$ für *Li*-, $50^0\ 28'$ für *Na*-, $50^0 35'$ für *Tl*-Licht.

Die zur Symmetrieebene senkrechte Mittellinie, die zweite, ist Axe der grössten Elasticität.

Ein nach der Symmetrieebene $b(010)$ tafelförmiger Krystall konnte zur Messung des grösseren Axenwinkels in Oel benutzt werden. Es ergab sich:

	Li	*Na*	*Tl*
$2H_o =$	$124^0\ 44'$	$125^0\ 43'$	$126^0\ 19'$

Bei diesem Winkel in Oel können die Axen in Luft nicht austreten.

2. α-Picolinplatinchlorid, $(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4$.

Schmelzpunkt 178°.

Aus dem Quecksilbersalze des α-Picolin erhält man durch Zerlegung desselben mit Natronlauge das α-Picolin. Die so gewonnene Base wurde

benutzt zur Herstellung ihres Platinsalzes. Letzteres scheidet sich beim langsamen Krystallisiren aus wässeriger Lösung in gut ausgebildeten Krystallen ab.

Dieses Salz ist zuerst von Prof. Ditscheiner krystallographisch untersucht worden (Ber. **12**, 1989), vor Kurzem die von Stöhr dargestellten Krystalle durch Prof. Haushofer-München (Journ. für prakt. Chemie **42**). Letztere Messungen sind in der unten stehenden Tabelle aufgenommen. Dieselben stimmen ziemlich genau mit den meinen überein, nur hat Haushofer den Krystallen eine andere Aufstellung gegeben. Die meinen habe ich mit Rücksicht auf die weiter unten erwähnten Krystalle gewählt. — Die von Ditscheiner gemessenen Krystalle sind von den hier vorliegenden völlig abweichend, was nach Stöhr's Untersuchungen (Journ. für prakt. Chemie **42**) in Unreinheit des α-Picolin seinen Grund hat.

Die Messung ergab:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}27252 : 1 : 0{,}95310;$$
$$\beta = 71^{\circ}21'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$, $m = \{210\}\infty\breve{P}2$, $n = \{111\}-P$, $x = \{10\bar{1}\}+P\infty$.

	Berechnet:	Beobachtet:	Haushofer:
$a : c = (100):(001) =$	—	*71° 21′	71° 32′
$m : c = (210):(001) =$	74° 6′	74 5	—
$m : b = (210):(010) =$	—	*58 55	—
$m : a = (210):(100) =$	31 5	31 2	—
$n : c = (111):(001) =$	42 49	42 49	42 54
$n : b = (111):(010) =$	—	*57 42	—
$n : a = (111):(100) =$	50 46	50 42	50 51
$n : m = (111):(210) =$	35 $9\frac{1}{2}$	35 12	—
$x : c = (\bar{1}01):(001) =$	43 1	42 59	—
$x : a = (10\bar{1}):(100) =$	65 38	65 38	—
$m : x = (210):(10\bar{1}) =$	69 $18\frac{1}{2}$	69 21	—
$n : x = (111):(\bar{1}01) =$	75 $32\frac{1}{2}$	75 27	—
$n : n = (111):(1\bar{1}1) =$	64 36	64 36	64 44

Die Krystalle sind orangeroth gefärbt, stark glänzend, wenig durchsichtig, oft tafelförmig nach $a = \{100\}$, bisweilen auch nach $b = \{010\}$ oder $c = \{001\}$. Die übrigen Flächen theils vorherrschend, theils zurücktretend oder ganz fehlend, so dass die Krystalle die Form der Figg. 2, 3, 4 zeigen.

Optische Axenebene ist die Symmetrieebene.

Die erste Mittellinie, Axe der grössten Elasticität, steht nahezu senkrecht auf der Querfläche $a = \{100\}$ und ist etwas nach unten geneigt; es

konnten daher die nach $a = \{100\}$ tafelförmigen Krystalle zur Messung des Winkels der optischen Axen (in Oel) benutzt werden. Es wurde gefunden:

	Li	*Na*	*Tl*
$2H_a =$	60° 28′	60° 57′	60° 16′

Fig. 2.

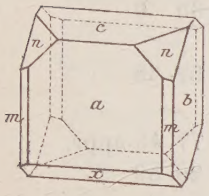


Fig. 3.

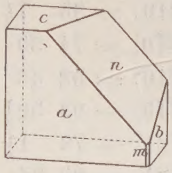
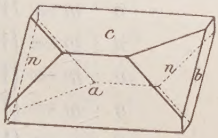


Fig. 4.



Aus den Brechungsindices des hier wie in allen weiteren Fällen benutzten Oeles:

	Li	*Na*	*Tl*
$n =$	1,4647	1,4678	1,4708

folgt:

	Li	*Na*	*Tl*
$2E =$	95° 2′	93° 13½′	95° 11½′

Vorstehendes Salz soll nach Weidel (Ber. **12**, 2008) 1 Mol. Krystallwasser enthalten, dagegen aus stark mit Salzsäure versetzter Lösung wasserfrei auskrystallisiren.

Um die Richtigkeit der Angaben Weidel's zu prüfen, wurden genau nach dessen Anweisung derartige Krystalle im Laboratorium des Herrn Geh. Rath. Ladenburg dargestellt. Nachstehend folgen die Resultate der krystallographischen Untersuchung.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}27034 : 1 : 0{,}95563 ;$$
$$\beta = 71° 25\tfrac{1}{2}'.$$

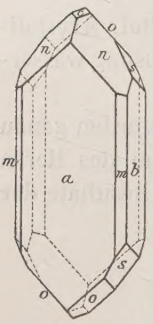
Beobachtete Formen: $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $c = \{001\}0P$, $m = \{210\}\infty\breve{P}2$, $n = \{111\}-P$, $o = \{\bar{1}11\}+P$, $s = \{\bar{1}21\}+2\breve{P}2$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001) =$	71° 25½′	71° 23′
$a : n = (100) : (111) =$	50 46	50 43
$b : n = (010) : (111) =$	—	*57 39
$c : n = (001) : (111) =$	42 55	42 45 appr.
$a : o = (\bar{1}00) : (\bar{1}11) =$	—	*71 42
$b : o = (010) : (\bar{1}11) =$	—	*49 1
$c : o = (001) : (\bar{1}11) =$	56 35	56 50 appr.
$n : o = (111) : (\bar{1}11) =$	57 32	57 35
$n : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	99 30½	99 31

	Berechnet:	Beobachtet:
$n : n = (111) : (1\bar{1}1)$	$= 64^0 42'$	$64^0 41'$
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 81\ 58$	$81\ 56$
$a : m = (100) : (210)$	$= 31\ 3$	$31\ 5$
$b : m = (010) : (210)$	$= 58\ 57$	$58\ 55$
$c : m = (001) : (210)$	$= 74\ 10$	—
$n : m = (111) : (210)$	$= 35\ 7\frac{1}{2}$	$35\ 6$
$n : m = (111) : (2\bar{1}0)$	$= 74\ 35$	—
$o : m = (\bar{1}11) : (\bar{2}10)$	$= 52\ 36$	$52\ 38$
$o : m = (\bar{1}11) : (\bar{2}\bar{1}0)$	$= 93\ 59\frac{1}{2}$	—
$a : s = (100) : (\bar{1}21)$	$= 78\ 1\frac{1}{2}$	$77\ 45$ appr.
$b : s = (010) : (\bar{1}21)$	$= 29\ 55$	$29\ 59$
$c : s = (001) : (\bar{1}21)$	$= 68\ 40$	—
$o : s = (\bar{1}11) : (\bar{1}21)$	$= 19\ 6$	$19\ 2$

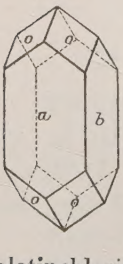
Die Krystalle waren dunkelroth gefärbt, meist undurchsichtig, im Habitus von den vorher beschriebenen ganz abweichend, meist langstrahlig, in der Richtung der Verticalen gestreckt. Die Flächen $a\{100\}$ und $b\{010\}$ stets vorherrschend; das Prima $m\{210\}$ nur ganz untergeordnet; die Basis $c\{001\}$ wurde nur an wenigen Krystallen und dann ebenfalls ganz untergeordnet beobachtet (vergl. Fig. 5). Undeutliche Spaltbarkeit parallel dem Orthopinakoid.

Fig. 5.



Der Vergleich vorstehender Winkeltabelle mit der vorhergehenden ergiebt die krystallographische Uebereinstimmung beider Körper. Dies Resultat steht im Einklange mit der chemischen Untersuchung Stöhr's (a. a. O.), der zufolge sich in beiden Fällen derselbe Körper ohne Krystallwassergehalt ergiebt. — Auch die optische Untersuchung bestätigte die Identität beider Körper. Es ergab sich, dass die Lage der Axenebene und der optischen Axen die gleiche ist wie bei dem α-Picolinplatinchlorid erster Art. Der kleinere Axenwinkel, in Oel gemessen, wurde gefunden:

Fig. 6.



	Li	*Na*	*Tl*
$2H_a =$	$60^0 35'$	$60^0 56'$	$60^0 20'$

woraus folgt:

	Li	*Na*	*Tl*
$2E =$	$95^0 16'$	$96^0 11\frac{1}{2}'$	$95^0 18\frac{1}{2}'$

also ebenfalls übereinstimmend mit den entsprechenden Werthen für das α-Picolinplatinchlorid erster Art.

Der von Prof. Ditscheiner irrthümlich als β-Picolinplatinchlorid gemessene Körper (Fig. 6) zeigt im Habitus grosse Aehnlichkeit mit dem zuletzt beschriebenen α-Picolinplatinchlorid (Fig. 5.)

Nachfolgend stelle ich unter I. die von Ditscheiner an dem angeblichen β-Picolinplatin, unter II. die von mir an α-Picolinplatin gefundenen entsprechenden Winkel zum Vergleiche neben einander:

I.	II.
Krystallsystem: rhombisch.	Krystallsystem: monosymmetrisch.
$(111):(1\bar{1}1) = 60^0\ 0'$	$(111):(1\bar{1}1) = 64^0\ 41'$
$(111):(\bar{1}11) = 55\ 50$	$(111):(11\bar{1}) = 57\ 35$
$(111):(\bar{1}\bar{1}1) = 86\ 10$	$(111):(\bar{1}11) = 80\ 29$
$(111):(100) = 61\ 55$	$(111):(100) = 50\ 43$
	$(\bar{1}11):(\bar{1}00) = 71\ 42$
$(111):(010) = 60\ 0$	$(111):(010) = 57\ 39$
$(111):(11\bar{1}) = 94\ 30$	$(111):(\bar{1}\bar{1}1) = 99\ 31$

Die Angaben Ditscheiner's über das zuletzt beschriebene α-Picolinplatin beruhen, wie bereits festgestellt worden ist (vergl. Stöhr a. a. O.), auf einem Irrthum. Es erscheint daher zwecklos, die Fehler in seiner Rechnung hier noch zu berichtigen.

3. β-Picolinquecksilberchlorid, $(C_6H_7NHCl)_2HgCl_2$.

Schmelzpunkt 145°—146°.

Das β-Picolin ist zuerst von Baeyer in unreinem Zustande aus Acroleïnammoniak gewonnen worden (Ann. d. Chem. **155,** 281). Rein erhielt es Zanoni durch Erhitzen von Glycerin mit Phosphorsäureanhydrid und Acetamid (Annali di chim. **74,** 13). Stöhr stellte die Base dar aus Strychnin durch Destillation mit Kalk (Ber. **20,** 2730). Anschliessend an Zanoni's Methode gewann Schwarz (Inaug.-Dissert. Breslau 1891) die Base durch Erhitzen eines Gemenges von Phosphorsäureanhydrid und phosphorsaurem Ammon mit Glycerin. Durch Lösung der Base in Salzsäure und Zusatz von Quecksilberchlorid erhält man das Quecksilbersalz.

Dasselbe fällt beim Erkalten in dünnen Blättchen aus, die nach wiederholtem Umkrystallisiren rein weiss gefärbt sind.

Zur krystallographischen Messung waren diese Krystalle nicht geeignet, dagegen liess sich die optische Untersuchung an ihnen ausführen und ergab folgendes Resultat:

Die Krystalle sind dem optischen Verhalten nach monosymmetrisch, dünntafelig nach der Symmetrieebene.

Die optische Axenebene ist senkrecht zur Symmetrieebene und nahezu parallel der Längsrichtung der Krystalle. Die erste Mittellinie, Axe der grössten Elasticität, ist die Symmetrieaxe. Die Messung des kleineren Axenwinkels ergab:

	Li	*Na*	*Tl*
$2E =$	$98^0\ 31'$	$98^0\ 21'$	$98^0\ 40'$

4. β-Picolinplatinchlorid, $(C_6H_7\dot{N}H\dot{C}l)_2PtCl_4$.

Schmelzpunkt 199°—200°.

Aus dem Quecksilbersalze des β-Picolins wird die Base wieder abgeschieden durch Zusatz von Natronlauge. Aus der mit Salzsäure versetzten Lösung der Base wird durch Platinchlorid das Platindoppelsalz als orangerother Niederschlag ausgefällt. Durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure erhält man es in gut ausgebildeten, glänzenden Krystallen. Dieser Körper ist aus jedem nach oben bezeichneten Methoden gewonnenen β-Picolin dargestellt und krystallographisch untersucht worden, und zwar die Krystalle Baeyer's von Groth (Ann. **155,** 286), nach Zanoni's Methode gewonnene Krystalle durch Hiortdahl (Ber. **18,** 3091) und die von Stöhr dargestellten durch H. Traube (Ber. **20,** 2730). Die genannten Autoren haben die Krystalle als monosymmetrisch bestimmt. Auch an den mir vorliegenden, von Schwarz dargestellten Krystallen würde die Krystallmessung allein der Annahme des monosymmetrischen Systems kaum widersprochen haben, da die Abweichungen von der Monosymmetrie nur sehr geringe und die Winkel in der Prismenzone schwankend waren. Die optische Untersuchung wies jedoch unzweifelhaft auf das asymmetrische Krystallsystem hin. Die folgende Tabelle enthält neben meinen Messungen auch die von Groth, Hiortdahl und Traube.

Krystallsystem: Asymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}90331 : 1 : 0{,}70828.$$

Winkel der Axen und der Axenebenen im Oktanten vorn oben rechts:

$\alpha = 90°19'$	$A = 90°12'$
$\beta = 99\ 11$	$B = 99\ 11$
$\gamma = 89\ 17$	$C = 89\ 20$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $a = \{100\}\infty\bar{P}\infty$, $m = \{110\}\infty P'$, $n = \{1\bar{1}0\}\infty'P$, $o = \{\bar{1}\bar{1}1\}P$, $r = \{\bar{1}11\},P$, $q = \{0\bar{1}1\}'\breve{P}\infty$,

	Berechnet:	Beobachtet:	Groth:	Hiortdahl:	Traube:
$a : c = (100):(001) =$	—	*80°49′	81° 7′	81° 0′	81° 7′
$b : c = (010):(001) =$	89°48′	89 48	—	—	—
$a : b = (100):(010) =$	90 40	90 40	—	—	—
$a : m = (100):(110) =$	—	*42 1	41 55	41 7	—
$b : m = (010):(110) =$	48 39	48 37	48 5	48 7	—
$c : m = (001):(110) =$	—	*82 59	83 24	83 20½	83 29
$a : n = (100):(1\bar{1}0) =$	—	*41 25	41 55	41 7	—
$b : n = (0\bar{1}0):(1\bar{1}0) =$	47 55	48 2	48 5	48 7	—
$c : n = (001):(1\bar{1}0) =$	83 20	83 24	83 24	83 20½	83 29

	Berechnet:	Beobachtet:	Groth:	Hiortdahl:	Traube:
$m : n = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 83^0 26'$	$83^0 23'$	$83^0 50'$	$82^0 32\frac{1}{2}'$	$83^0 39'$
$a : o = (100) : (11\bar{1})$	$= 62\ 56\frac{1}{2}$	$62\ 52$	—	—	—
$c : o = (00\bar{1}) : (11\bar{1})$	$=$ —	$*49\ 55$	$47\ 43$	$48\ 42\frac{1}{2}$	$47\ 51$
$a : r = (100) : (1\bar{1}\bar{1})$	$= 62\ 26\frac{1}{2}$	$62\ 27$	—	—	—
$c : r = (001) : (\bar{1}11)$	$= 50\ 7$	$50\ 6$	$47\ 43$	$48\ 42\frac{1}{2}$	$47\ 51$
$m : o = (110) : (11\bar{1})$	$= 47\ 6$	$47\ 2$	$48\ 53$	$46\ 45\frac{1}{2}$	—
$n : r = (1\bar{1}0) : (1\bar{1}\bar{1})$	$= 46\ 29$	$46\ 33$	$48\ 53$	$46\ 45\frac{1}{2}$	—
$a : q = (100) : (0\bar{1}1)$	$= 82\ 5$	$82\ 33$	—	—	—
$b : q = (0\bar{1}0) : (0\bar{1}1)$	$= 55\ 10$	—	—	—	—
$c : q = (001) : (0\bar{1}1)$	$= 35\ 2$	—	—	—	—
$m : q = (110) : (01\bar{1})$	$= 73\ 48$	$73\ 42$	—	—	—
$n : q = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}1)$	$= 61\ 19$	$61\ 28$	—	—	—

Die vorstehende Tabelle ergiebt offenbar die krystallographische Uebereinstimmung der von mir gemessenen Krystalle mit den früher untersuchten.

Die Winkel $a : m = 42^0 1'$ und $a : n = 41^0 25'$ sind die Mittelwerthe aus einer grösseren Reihe von Beobachtungen.

Die orangerothen Krystalle sind meist tafelförmig nach $m = \{110\}$ ausgebildet. Die Fläche $q = \{011\}$ wurde selten beobachtet (vergl. Fig. 7). Bisweilen Zwillinge, die nach der Zwillingsfläche $n = \{1\bar{1}0\}$ tafelförmig ausgebildet und in der Richtung der Verticalen gestreckt sind. Die Verwachsung der Individuen ist symmetrisch zur Zwillingsebene. Vergl. Fig. 8 in gerader Projection auf die Horizontalebene.

Fig. 7.

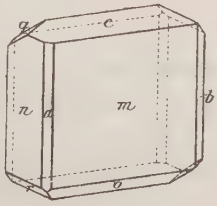
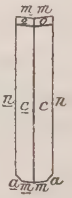


Fig. 8.



Durch die Fläche $m = \{110\}$ gesehen treten die optischen Axen aus, so dass die Ebene derselben mit der Verticalen nach rechts oben einen Winkel von $51^0 16'$ (für *Na*-Licht) bildet. Gegen die Fläche m ist die optische Axenebene stark nach unten geneigt, doch liess sich der Winkel der optischen Axen noch in Oel messen. Es ergab sich:

$$2H_a = 27^0 35' \text{ für } Na\text{-Licht},$$

woraus folgt:

$$2E = 40^0 58'.$$

Die erste Mittellinie ist Axe der grössten Elasticität.

Durch Oxydation des α-Picolins erhält man die Picolinsäure: $C_6H_5NO_2$. Ueber die Darstellung derselben vergl. Weidel a. a. O. Die reine Säure ergiebt sich als ein Aggregat von feinen, weissen Nadeln, die zu genauer Messung nicht geeignet. Eine Reihe von Salzen dieser Säure ist von

Weidel dargestellt und von Prof. Ditscheiner krystallographisch untersucht worden. Nach Weidel's Methode wurden im Laboratorium des Herrn Geh. Rath Prof. Ladenburg dieselben Salze nochmals dargestellt und der krystallographischen Untersuchung unterzogen. Es ergaben sich folgende Resultate:

Das Ammoniumsalz der Picolinsäure konnte nicht in messbaren Krystallen erhalten werden.

5. Magnesiumsalz der Picolinsäure,

$$(C_6H_4NO_2)_2Mg + 2H_2O.$$

Man erhält dieses Salz durch Sättigen einer Lösung der Picolinsäure mit kohlensaurer Magnesia. Dasselbe krystallisirt beim Verdunsten in Form von schön glänzenden Prismen, bisweilen von beträchtlicher Grösse. Das Salz enthält Krystallwasser.

Die Messungen Ditscheiner s, bei dem die Aufstellung der Krystalle übrigens von der meinen verschieden ist, sind in der untenstehenden Tabelle beigesetzt. Dieselben weichen nur in einem Falle beträchtlich von den meinen ab; der Winkel $q : q = (011) : (0\bar{1}1) = 80^0\,32'$ ist bei ihm $= 83^0\,0'$. Rechenfehler sind schon von Groth (diese Zeitschr. **5**, 649) nachgewiesen.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}89988 : 1 : 1{,}2261\,;$$
$$\beta = 74^0\,18'.$$

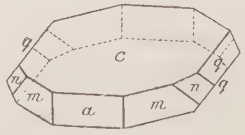
Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $a = \{100\}\infty P\infty$, $m = \{110\}\infty P$, $q = \{011\}P\infty$, $n = \{121\}-2P2$.

	Berechnet:	Beobachtet:	Ditscheiner:
$a : c = (100) : (001)$	—	*74° 18′	73° 52′
$c : m = (001) : (110)$	78° 12′	78 8	77 48
$a : m = (100) : (110)$	—	*40 54	40 30
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	81 48	81 48	—
$c : q = (001) : (011)$	—	*49 44	—
$a : q = (100) : (011)$	79 55½	79 48	—
$q : q = (011) : (01\bar{1})$	80 32	80 32	83 0
$m : q = (110) : (011)$	50 49	50 42	51 11
$m : q = (\bar{1}10) : (011)$	68 27	68 32	69 46
$c : n = (001) : (121)$	63 7½	63 11	—
$a : n = (100) : (121)$	57 21½	57 19	—
$m : n = (110) : (121)$	23 20	23 21	—
$m : n = (110) : (1\bar{2}1)$	84 6	—	—
$q : n = (011) : (121)$	27 29	27 22	—
$q : n = (011) : (1\bar{2}1)$	72 22½	—	—
$n : n = (121) : (1\bar{2}1)$	102 28	—	—

Die Basis $c = \{001\}$ war fast stets gerundet; die Winkel $c : q = (001) : (011)$ und $c : q = (00\bar{1}) : (01\bar{1})$ zeigten grössere Abweichungen, die Differenz betrug bis 1^0, doch liess sich weder aus den Messungen, noch aus der optischen Untersuchung mit Sicherheit auf Asymmetrie der Krystalle schliessen. Die oben als beobachtet angegebenen Winkel sind die Mittelwerthe aus einer grösseren Anzahl von Beobachtungen.

Die Krystalle sind weisslich, ziemlich durchsichtig, stets tafelförmig nach der Basis $c = \{001\}$ und mehr oder weniger in der Richtung der Symmetrieaxe gestreckt. Die Flächen $m = \{110\}$ und $n = \{121\}$ treten nur untergeordnet auf (vergl. Fig. 9).

Fig. 9.



Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene. Eine Mittellinie, die zweite, Axe der grössten Elasticität, steht nahezu senkrecht zur Basis und ist gegen die Normale zur Basis so nach hinten geneigt, dass sie fast genau parallel der Verticalen. Die Krystalle konnten daher zur Messung des grösseren Axenwinkels in Oel benutzt werden. Es wurde gefunden:

$$2H_o = 125^0\,46'\ \text{für}\ Na\text{-Licht}.$$

Die Axen können, bei diesem Winkel in Oel, nicht in Luft austreten.

6. Salzsaure Picolinsäure,

$C_6H_5NO_2.HCl.$

Man lässt eine Lösung der Picolinsäure in concentrirter Salzsäure unter einer Glocke über Schwefelsäure verdunsten. Nach 2—3 Tagen hat sich die salzsaure Picolinsäure in grossen Krystallen abgeschieden. Dieselben sind anfangs farblos, stark glänzend, werden aber nach kurzer Zeit matt.

Auch hier weicht in der Tabelle Ditscheiner's ein Winkel: $q : q = (011) : (0\bar{1}1)$ beträchtlich ab, um ca. 4^0.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}56231 : 1 : 0{,}96232.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $m = \{110\}\infty P$, $q = \{011\}\breve{P}\infty$, $d = \{102\}\frac{1}{2}\breve{P}\infty$.

	Berechnet:	Beobachtet:	Ditscheiner:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*58° 42′	58° 57′
$q : c = (011) : (001) =$	—	*43 54	41 58
$m : q = (110) : (011) =$	70° 8′	70 9	70 50
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	92 12	—	96 4
$d : c = (102) : (001) =$	40 33	40 32	—
$d : d = (102) : (10\bar{2}) =$	81 6	81 4	—
$m : d = (110) : (102) =$	55 29	—	—
$q : d = (011) : (102) =$	56 48	—	—

Die wasserhellen, durchsichtigen Krystalle sind stets in der Richtung der Verticalen gestreckt. Das Prisma $m = \{110\}$ stets vorherrschend, die Flächen desselben meist gerundet. Die Basis $c = \{001\}$ wurde selten beobachtet. Vergl. Fig. 10.

Fig. 10.

Vollkommene Spaltbarkeit parallel der Basis. Optische Axenebene ist das Brachypinakoid. Die erste Mittellinie, Axe der grössten Elasticität, ist die Verticale. Durch eine Platte parallel zur Basis treten die Axen mit sehr starker Dispersion aus. Die Messung des Axenwinkels ergab:

	Li	*Na*	*Tl*
$2E =$	$68^0\,53'$	$70^0\,36'$	$71^0\,35'$

Bei weissem Lichte zeigt sich $\varrho > v$.
Doppelbrechung sehr stark.

7. Salzsaures Picolinsäure-Platinchlorid,

$(C_6H_5NO_2HCl)_2\,PtCl_4 + H_2O$.

Um diese Doppelverbindung zu erhalten, mischt man eine mässig concentrirte Lösung der Picolinsäure in Salzsäure mit Platinchlorid und lässt dann langsam verdunsten. Nach ein bis zwei Tagen haben sich grosse, schön glänzende, orangerothe Krystalle gebildet.

Die hier vorliegenden Krystalle sind zweifellos identisch mit den von Weidel dargestellten und von Ditscheiner gemessenen (Ber. **12**, 1999), wenn auch die letzteren nach Ditscheiner's Zeichnung prismatisch nach der Fläche $r = \{123\}$ ausgebildet waren, weshalb diese Form von ihm zum primären Verticalprisma gewählt wurde. Die Ditscheiner'schen Fundamentalwinkel weichen nur wenig von den von mir gemessenen entsprechenden Winkeln ab, dagegen ist der dem Winkel $m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 94^0\,12'$ entsprechende Winkel bei Ditscheiner $= 91^0\,30'$, also beträchtlich verschieden. Die Controle der Ditscheiner'schen Rechnungen ergab, dass die von ihm berechneten Werthe nicht seinen Fundamentalwinkeln entsprechen, und besonders auch bei richtiger Berechnung jener Winkel $= 93^0\,52'$ wird, also ziemlich übereinstimmend mit meinen Beobachtungen.

Die folgende Tabelle enthält neben den von mir gefundenen Winkeln (I.), unter II. die entsprechenden von Ditscheiner und unter III. die von mir nach Ditscheiner's Fundamentalwinkeln berechneten.

Krystallsystem: **Monosymmetrisch.**

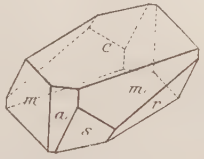
$$a : b : c = 1{,}02852 : 1 : 2{,}19697$$
$$\beta = 64^0\,37'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $a = \{100\}\infty P\infty$, $m = \{110\}\infty P$, $r = \{12\bar{3}\}\frac{3}{3}P2$, $s = \{322\}\frac{3}{2}P\frac{3}{2}$.

		I.		II.		III.
		Berechn.:	Beobacht.:	Beobacht.:	Berechn.:	Berechnet:
$a : c$	$= (100):(001) =$	64°37′	64°41′	65°10′	—	—
$m : c$	$= (110):(001) =$	—	*71 42	72 40	72°29′	72° 8′
$m : a$	$= (110):(100) =$	—	*42 54	44 30	44 15	43 4
$m : m$	$= (110):(\bar{1}10) =$	94 12	—	—	91 30	93 52
$r : c$	$= (\bar{1}23):(001) =$	64 43	64 43	65 20	65 33	64 13
$r : a$	$= (12\bar{3}):(100) =$	79 58	79 56	79 58	—	—
$r : r$	$= (12\bar{3}):(\bar{1}23) =$	71 10	71 10	71 48	—	—
$s : c$	$= (\bar{3}\bar{2}2):(001) =$	—	*87 56	—	—	87 19
$s : a$	$= (32\bar{2}):(100) =$	43 11	43 13	44 50	44 33	43 22½
$s : s$	$= (32\bar{2}):(\bar{3}22) =$	68 50	—	—	—	69 2
$m : r$	$= (\bar{1}10):(12\bar{3}) =$	64 47	64 44	64 10	63 52	64 10
$m : r$	$= (110):(12\bar{3}) =$	47 4	—	46 4	46 27	47 38
$m : s$	$= (\bar{1}10):(32\bar{2}) =$	81 24	81 30	—	—	—
$m : s$	$= (110):(32\bar{2}) =$	23 14	—	23 50	23 44	23 34
$r : s$	$= (\bar{1}23):(\bar{3}22) =$	36 45	36 42	—	—	36 45

Die orangerothen, ziemlich durchsichtigen Krystalle sind meist nur von $m = \{110\}$, $c = \{001\}$ mit untergeordnetem $a = \{100\}$ begrenzt. Die übrigen Flächen wurden nur an einem geringen Theile der Krystalle beobachtet, welche tafelförmig nach der Basis $c = \{001\}$ ausgebildet waren. Vergl. Fig. 11.

Fig. 11.



Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene; durch die Basis $c = \{001\}$ gesehen tritt in der Mitte des Gesichtsfeldes eine optische Axe aus.

8. Salzsaure Nicotinsäure, $C_6H_5NO_2HCl$.

Schmelzpunkt 252°—256°.

Durch Oxydation des β-Picolin erhält man die Nicotinsäure. Dieselbe ist in Wasser löslich und krystallisirt aus concentrirten Lösungen in Nadeln aus. Bei Darstellung der Salzsäureverbindung der Nicotinsäure verfährt man ähnlich wie bei der der Picolinsäure; man löst die Nicotinsäure in starker Salzsäure auf, es scheiden sich aus der Lösung grosse, wasserhelle Krystalle ab. Dieselben sind krystallwasserfrei und äusserst beständig, während die der salzsauren Picolinsäure rasch verwittern.

Die Messungen Ditscheiner's stimmen hier nahezu mit den meinen überein, doch giebt er an, dass die Krystalle dem monosymmetrischen Systeme angehören, wiewohl durch Messung und optische Untersuchung leicht festzustellen war, dass dieselben rhombisch sind. Die Winkel Ditscheiner's sind wieder rechts beigesetzt.

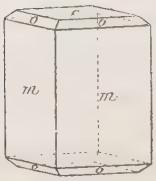
Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}84558 : 1 : 0{,}61491.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $m = \{110\}\infty P$, $o = \{111\}P$.

	Berechnet:	Beobachtet:	Ditscheiner:
$m : m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*80° 26′	80° 38′
$m : o = (110):(111) =$	—	*46 24	46 15
$m : o = (1\bar{1}0):(111) =$	83° 25′	83 30	83 20
$o : c = (111):(001) =$	43 36	43 41	43 35
$o : o = (111):(1\bar{1}1) =$	52 53	—	—

Fig. 12.



An den wasserhellen, vollkommen durchsichtigen Krystallen ist das Prisma $m = \{110\}$ stets vorherrschend, die Flächen $o = \{111\}$ untergeordnet oder ganz fehlend. Vergl. Fig. 12.

Vollkommene Spaltbarkeit parallel der Basis $c = \{001\}$. — Ebene der optischen Axen ist das Makropinakoid. Erste Mittellinie, Axe der grössten Elasticität, ist die Verticale. Eine Platte senkrecht zur ersten Mittellinie ergab:

	Li	*Na*	*Tl*
$2H_a =$	59° 31′	61° 2′	61° 37′

woraus folgt:

$2E =$	93° 16′	96° 22½′	97° 45½′.

9. Picolylalkin-Platinchlorid, $(C_7H_9NOHCl)_2PtCl_4$.

Schmelzpunkt 170°.

Durch Behandlung von α-Picolin mit Formaldehyd und Acetaldehyd erhält man die Verbindung α-Picolylalkin (C_7H_9NO) in Form eines braunen, dicken Syrups, der nicht zur Krystallisation zu bringen ist (vergl. Ladenburg, Ber. **22**, 2583).

Das Platinsalz dieser Base krystallisirt in schönen Prismen.

Krystallsystem: Asymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}60397 : 1 : 0{,}62687.$$

Winkel der Axen und der Axenebenen im Oktanten vorn oben rechts:

$\alpha =$	80° 26½′	$A =$	85° 13′
$\beta =$	117 55	$B =$	116 45
$\gamma =$	101 33½	$C =$	98 5½

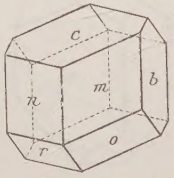
Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $m = \{110\}\infty P'$, $n = \{1\bar{1}0\}\infty' P$, $o = \{11\bar{1}\}P$, $r = \{1\bar{1}1\}P$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : c = (010):(001) =$	—	*85° 13′
$m : b = (110):(010) =$	—	*55 26
$m : c = (110):(001) =$	—	*70 18
$m : n = (110):(1\bar{1}0) =$	56° 35′	56 31
$m : o = (110):(11\bar{1}) =$	—	*45 41
$m : r = (110):(1\bar{1}\bar{1}) =$	75 23	75 32
$n : b = (1\bar{1}0):(0\bar{1}0) =$	67 59	67 3
$n : c = (1\bar{1}0):(001) =$	—	*62 22
$n : r = (1\bar{1}0):(1\bar{1}\bar{1}) =$	53 39	53 37
$n : o = (1\bar{1}0):(11\bar{1}) =$	80 0	—
$o : b = (11\bar{1}):(010) =$	52 47	52 44
$o : c = (11\bar{1}):(00\bar{1}) =$	64 0	64 1
$o : r = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) =$	54 57	55 4
$r : b = (1\bar{1}\bar{1}):(0\bar{1}0) =$	72 16	72 12
$r : c = (1\bar{1}\bar{1}):(00\bar{1}) =$	63 59	64 1

Die orangerothen, wenig durchsichtigen Krystalle sind stets tafelförmig nach $c = \{001\}$. Die Prismen und Pyramidenflächen meist im Gleichgewichte. Vergl. Fig. 13.

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Fig. 13.



Durch die Basis $c = \{001\}$ gesehen bildet eine Auslöschungsrichtung mit der Kante bc (der Brachydiagonale) einen Winkel von 33° 30′ für *Na*-Licht, und zwar in dem Sinne, dass diese Auslöschungsrichtung im spitzen Winkel γ liegt. Das rothe Licht wird nur in der Maximalstellung der Helligkeit durchgelassen, deshalb war die Auslöschungsschiefe für Roth nicht mit genügender Genauigkeit zu bestimmen, noch weniger für Grün. Für genauere Untersuchung war die Ausbildung der Krystalle nicht geeignet.

10. Pipecolinsäure-Platinchlorid, $(C_6H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$.

Schmelzpunkt 184°.

Durch Reduction der Picolinsäure erhielt Ladenburg die Pipecolinsäure (Ber. der deutschen chem. Ges. **24**, 640). Das Platinsalz dieser Säure ergab grosse, gut ausgebildete Krystalle.

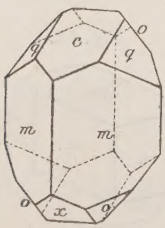
Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}2880 : 1 : 1{,}0902$$
$$\beta = 66° 37′.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $m = \{110\}\infty P$, $o = \{\bar{1}11\}+P$, $x = \{\bar{1}01\}+P\infty$, $q = \{011\}P\infty$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : m = (001):(110) =$	—	*75° 9′
$m : m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*99 33
$c : o = (001):(\bar{1}11) =$	—	*62 20
$o : o = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) =$	88° 47′	88 52
$m : o = (110):(11\bar{1}) =$	42 31	42 32
$m : o = (110):(1\bar{1}\bar{1}) =$	70 39½	70 37
$c : q = (001):(011) =$	45 1	44 59
$q : q = (011):(0\bar{1}1) =$	90 2	89 58
$m : q = (110):(011) =$	43 50½	43 47
$m : q = (110):(0\bar{1}1) =$	68 58	68 58
$o : q = (\bar{1}11):(011) =$	34 36½	34 36
$o : q = (\bar{1}11):(011) =$	80 24½	80 15
$c : x = (001):(\bar{1}01) =$	49 28½	—
$m : x = (110):(10\bar{1}) =$	73 30	73 39
$o : x = (\bar{1}11):(\bar{1}01) =$	44 23½	44 27
$q : x = (011):(\bar{1}01) =$	62 39½	62 38

Fig. 14.



Die Krystalle sind orangeroth gefärbt, ziemlich durchsichtig; bisweilen herrscht die eine Prismenfläche vor. Die Flächen $x = \{\bar{1}01\}$ und $q = \{011\}$ wurden nur an einem Individuum beobachtet. Vergl. Fig. 14.

Unvollkommene Spaltbarkeit parallel der Basis.

Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Durch die Basis gesehen tritt eine Axe nahezu in der Mitte des Gesichtsfeldes aus.

Die erste Mittellinie, Axe der grössten Elasticität, ist gegen die Verticale etwas nach hinten geneigt. Eine Platte, senkrecht zur ersten Mittellinie geschliffen, ergab:

	Li	*Na*	*Tl*
$2H_a =$	44° 4′	44° 8′	42° 56′

woraus folgt:

$2E =$	66° 40′	66° 56′	65° 8′

Trotz der geringen Verschiedenheit der Axenwinkel für verschiedene Farben sind die Mittellinien in der Symmetrieebene stark dispergirt.

11. Tropingoldchlorid, $C_8H_{15}NOHCl.AuCl_3$.

Das Chlorhydrat des Tropins wird mit Goldchlorid versetzt und der entstandene Niederschlag aus verdünnter, wässeriger Lösung unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisirt.

Krystallsystem: Asymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}69672 : 1 : 0{,}49669.$$

Winkel der Axen und der Axenebenen im Oktanten vorn oben rechts:

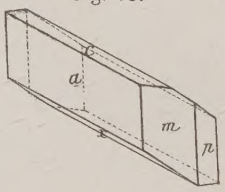
$\alpha = 112^0 28'$	$A = 108^0 52\frac{1}{2}'$
$\beta = 107\ 34$	$B = 102\ 32$
$\gamma = 73\ 18$	$C = 78\ 44\frac{1}{2}$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $a = \{100\}\infty\bar{P}\infty$, $m = \{110\}\infty P'$, $x = \{\bar{1}01\},\bar{P},\infty$, $p = \{120\}\infty\breve{P}'2$, $n = \{2\bar{5}0\}\infty,\breve{P}\frac{5}{2}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100):(001) =$	—	$*77^0 28'$
$c : m = (001):(110) =$	—	$*66\ 9$
$a : m = (100):(110) =$	—	$*39\ 21$
$c : p = (001):(120) =$	$64^0 28'$	$64\ 28$
$a : p = (100):(120) =$	—	$*62\ 58$
$m : p = (110):(120) =$	$23\ 37$	$23\ 36$
$a : x = (100):(10\bar{1}) =$	—	$*64\ 15$
$c : x = (001):(\bar{1}01) =$	$38\ 17$	$38\ 22$
$m : x = (110):(10\bar{1}) =$	$83\ 14\frac{1}{2}$	$83\ 18$
$p : x = (120):(10\bar{1}) =$	$96\ 16$	$96\ 22$
$a : n = (100):(2\bar{5}0) =$	$52\ 32$	$52\ 9$ appr.
$p : n = (120):(\bar{2}50) =$	$64\ 30$	$64\ 34$ appr.

Die honiggelben Krystalle sind in der Richtung der Makrodiagonale gestreckt, meist tafelförmig nach $a = \{100\}$. An einem Krystall wurde ganz untergeordnet die Fläche $n = \{2\bar{5}0\}$ beobachtet. Vergl. Fig. 15.

Fig. 15.



Spaltbarkeit ist nicht vorhanden.

Die Ausbildung der Krystalle machte dieselben zur optischen Untersuchung ungeeignet.

Die vorliegende Arbeit wurde im mineralogischen Institut der Universität Breslau unter Leitung des Herrn Prof. Hintze ausgeführt, dem ich für die mir dabei freundlichst gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.